

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-254824

(43)Date of publication of application : 05.10.1993

---

(51)Int.Cl.

C01B 33/26  
B28B 1/30

---

(21)Application number : 04-087981

(71)Applicant : RES DEV CORP OF JAPAN  
ISAYAMA MUNETOSHI  
SAKATA KANJI

(22)Date of filing : 12.03.1992

(72)Inventor : ISAYAMA MUNETOSHI  
SAKATA KANJI  
KUNITAKE TOYOKI

---

## (54) PRODUCTION OF THIN FILM OF LAYERED CLAY MINERAL

### (57)Abstract:

PURPOSE: To produce the subject layered clay mineral thin film in which the layer structures of the layered clay mineral are mutually and continuously bonded by utilizing a reactivity between aluminum contained in the layered clay mineral and a phosphate group.

CONSTITUTION: The objective layered clay mineral thin film in which respective unit structures are mutually bonded through phosphate group can be produced by developing the layered clay mineral having an aluminum skeleton and a developing solution containing a phosphate group-containing compound on a substrate and subsequently removing the solvent from a liquid film on the substrate. As the phosphate group-containing compound, inorganic and organic phosphoric acids, salts thereof, etc., are exemplified. Thereby, the objective functional thin film having a large specific surface area without spoiling properties essential to the clay mineral, e.g. ion-exchange properties and useful in the fields of electronic materials, optical materials, catalytic materials, etc., can be obtained.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 25.11.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3302394

[Date of registration] 26.04.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-254824

(43)公開日 平成5年(1993)10月5日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 B 33/26		6750-4G		
B 2 8 B 1/30	1 0 1	9152-4G		

審査請求 未請求 請求項の数2(全 6 頁)

(21)出願番号 特願平4-87981

(22)出願日 平成4年(1992)3月12日

(71)出願人 390014535  
新技術事業団  
東京都千代田区永田町2丁目5番2号

(71)出願人 591211995  
諫山 宗敏  
福岡県大野城市曙町1丁目3-8

(71)出願人 592070546  
坂田 勤治  
山口県徳山市徳山5611-1

(72)発明者 諫山 宗敏  
福岡県大野城市曙町一丁目3-8

(74)代理人 弁理士 小倉 亘

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 層状粘土鉱物薄膜の製造方法

(57)【要約】

【目的】 層状粘土鉱物に含まれているアルミニウムと燐酸基との反応性を利用し、層状粘土鉱物の層状構造を連続的に結合した層状粘土鉱物薄膜を得る。

【構成】 アルミニウム骨格を備えた層状粘土鉱物及び燐酸基を有する化合物を含有する展開液を基板上に展開した後、基板上的液膜から溶媒を除去することにより、燐酸基で単位構造が結合された層状粘土鉱物薄膜を作製する。燐酸基を有する化合物としては、無機及び有機の燐酸、燐酸塩等がある。

【効果】 イオン交換能力等の粘土鉱物本来の特性を損なうことなく、大きな比表面積をもち、電子材料、光学材料、触媒材料等の分野における機能性薄膜として使用される。

**【特許請求の範囲】**

【請求項1】 アルミニウム骨格を備えた層状粘土鉱物及び燐酸基を有する化合物を含有する展開液を調製し、該展開液を基板上に展開した後、前記基板上の液膜から溶媒を除去することを特徴とする層状粘土鉱物薄膜の製造方法。

【請求項2】 請求項2記載の溶媒を除去した後の液膜に対し、層状粘土鉱物と燐酸又は燐酸基との反応を促進させる熱処理を施すことを特徴とする層状粘土鉱物薄膜の製造方法。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

【産業上の利用分野】 本発明は、層状粘土鉱物がもつ結晶構造を配向固定した層状粘土鉱物薄膜を製造する方法に関する。

**【0002】**

【従来の技術】 天然鉱物として存在する粘土鉱物は、その物性及び結晶構造を利用して多くの分野で使用されている。たとえば、天然鉱物であり且つ吸湿性を備えていることから、人の肌に直接触れる化粧品用の体質顔料として用いられている。また、層状粘土鉱物を水に分散させたときに呈されるチクソトロピー性を利用し、ペンキ等の顔料の増粘剤として使用されている。また、層状粘土鉱物が示すイオン交換性を利用し、他の化合物と複合することも知られている。

【0003】 なかでも、層状粘土鉱物の層間構造を利用して、層間で $\beta$ -サイアロン、炭化ケイ素、窒化アルミニウム等を合成したり、電子供与体の化合物を層間に導入することによりフォトクロミズム、エレクトロミズム等の特性を備えた複合材料を製造している。

【0004】 層状粘土鉱物、複合層状粘土鉱物等の材料は、何れも粉体として得られている。しかし、実用レベルでの化合物等の製品とするためには、取扱いの容易なフィルム状にする必要がある。フィルム化の方法として、合成した層状粘土鉱物等を水又は有機溶媒に溶解或いは分散し、ガラス等の基板上に溶液を塗布する方法が採用されている。また、溶液を展開して、スピンコート等によって薄膜化する方法も知られている（日本化学会

分子構造総合討議会・講演要旨集No. 1c (1988) 第114頁、表面化学第11巻第2号第117頁参照)。このとき、薄膜化に際し、飽和濃度以下の所定濃度で化合物を均一に粘土鉱物に導入することは困難である。その結果、得られた薄膜が不均一なものとなる。

【0005】 展開に使用した溶液に得られた層状粘土鉱物薄膜を再び浸漬すると、分散、剥離、溶解等の現象が発生する。そのため、一定状態の物性を備えた薄膜を得ることが困難である。分散、剥離、溶解等の現象は、得られた薄膜をシランカップリング剤等のシラン化合物で処理することによって抑制される。

【発明が解決しようとする課題】 従来の薄膜固定化法では、粘土鉱物中にあるシラノール基にシラン化合物を反応させることによって、粘土鉱物単位構造を互いに結合させている。この場合、予め作製した粘土鉱物薄膜をシランカップリング剤等の化合物と反応させる。そのため、粘土鉱物の表面がシラン化合物で覆われる可能性が非常に大きく、粘土鉱物自体が備えている機能的な構造や特性等が損なわれる。

【0007】 また、機能的な化合物を層状粘土鉱物中に導入した後、シランカップリング剤で処理する場合、シランカップリング剤によって機能的な化合物が失活されることもある。更に、シランカップリング剤で処理するとき、層状粘土鉱物薄膜の硬度が増加する場合がある。硬度の増加は、ハンドリング時に薄膜に亀裂が発生する原因となり、ハンドリング性を劣化させる。

【0008】 このようなことから、従来の方法によると、表面積の大きな層状粘土鉱物薄膜を作製することが不可能であった。また、触媒等の機能的な化合物を保持させたままの状態、層状粘土鉱物を薄膜化することができなかった。

【0009】 本発明は、このような問題を解消すべく案出されたものであり、層状粘土鉱物に含まれているアルミニウムと燐酸又は燐酸基との反応性を利用することによって、粘土鉱物の層状構造を連続的に結合し、層状粘土鉱物特有の構造的な特徴を損なうことなく薄膜化し、更に層状粘土鉱物の結晶構造を配向固定化することを目的とする。

**【0010】**

【課題を解決するための手段】 本発明の層状粘土鉱物薄膜製造方法は、その目的を達成するため、アルミニウム骨格を備えた層状粘土鉱物及び燐酸基を有する化合物を含有する展開液を調製し、該展開液を基板上に展開した後、前記基板上の液膜から溶媒を除去することを特徴とする。燐酸基を有する化合物としては、無機燐酸、無機燐酸塩、燐酸基を有する両親媒性化合物を始めとする各種有機物質がある。また、溶媒を除去した後の液膜に熱処理を施すことにより、層状粘土鉱物と燐酸又は燐酸基との反応を促進させることもできる。

【0011】 本発明で使用される層状粘土鉱物は、構造中にアルミニウム骨格を備えたものである限り、種々のものが使用される。たとえば、モンモリロナイト、スメクタイト、バーミキュライト、雲母、カオリナイト、ハロイサイト、パイロフィライト等があり、これら複数の層状粘土鉱物を組み合わせて使用することもできる。

【0012】 層状粘土鉱物と共に添加される無機燐酸塩としては、オルト燐酸 $H_3PO_4$ 、メタ燐酸 $HPO_3$ 、亜燐酸 $H_3PO_3$ 、ピロ燐酸、ポリ燐酸等の酸や、第1燐酸カリウム、第2燐酸カリウム、第1燐酸ナトリウム、燐酸水素カリウム、燐酸水素ナトリウム等塩があ

との反応を行わせる上から、層状粘土鉱物と同時に混合できる親水性の化合物であることが必要とされる。具体的には、燐酸基を分子の末端に備えた両親媒性化合物、複数の燐酸基をもつ化合物、ホスファチジルグリセリン、ホスファチジン酸等の燐脂質等の有機燐誘導体を使用される。

【0013】両親媒性化合物とは、同一分子内に疎水的な部位と親水的な部位とを同時に有する化合物である。本発明の場合には、親水的な部位が $R^1_{3-n}P(O)(OH)_n$  [ $n:1$ 又は $2$ ]の構造を持つことが必要である。ここで、 $R^1$ は、疎水基を示し、アルキル基、アルキルアリル基、脂環基、縮合多環基及びこれらの基にフルオロカーボン鎖を含むもの、更にはこれらを組み合わせたものが使用される。

【0014】層状粘土鉱物に対する燐酸又は燐酸化合物の反応は、通常層状粘土鉱物を水等の溶液中に溶解或いは分散させた状態で行われる。溶液中では層状粘土鉱物の構造単位が分散しているため、燐酸又は燐酸化合物との接触反応が円滑に進行する。これに対し、層状粘土鉱物薄膜を得た後で燐酸又は燐酸化合物と接触させても、薄膜内への均質な燐酸又は燐酸化合物の導入及び反応が行われない。また、各種溶媒等による膨潤が起こり、薄膜の状態では製品を得ることができない。

【0015】展開液が展開される基板としては、ガラス基板、石英基板、フッ素ポリマー、グラファイト板、多孔質ポリマーフィルム等がある。基板上に展開された展開液から溶媒が除去されると、層状粘土鉱物の薄膜が形成される。この溶媒が除去される過程で薄膜を規則正しく配向させるために、溶媒を徐々に除去することが好ましい。たとえば、 $25^\circ\text{C}$ の室温付近で相対湿度 $60\%$ に設定した恒温槽中で乾燥させることにより、配向固定化された層状粘土鉱物薄膜を得ることができる。

【0016】得られた層状粘土鉱物薄膜は、そのままの状態でも使用可能な自己支持性をもっている。しかし、更に引き続き熱処理することも可能である。この熱処理によって、層状粘土鉱物中のアルミニウムと燐酸又は燐酸基との反応が効率よく進行し、自己支持性が向上する。また、反応に余分な燐酸、燐酸化合物等が残存する

場合、適宜の処理によって層状粘土鉱物薄膜から除去する。薄膜に残存する燐酸は、薄膜を水で洗浄することによって除去することができる。或いは、有機燐酸化合物が残存するとき、燐酸化合物の種類に応じて選択された有機溶媒によって薄膜を洗浄することによって、残存している燐酸化合物が除去される。

【0017】

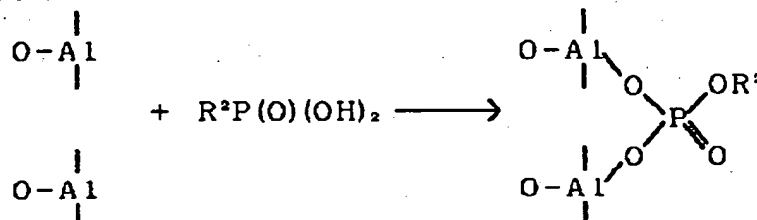
【作 用】本発明者等は、フィルム状の層状粘土鉱物を製造するとき、層状粘土鉱物中に存在するアルミニウム層が層状粘土鉱物中の端の部分で他の化合物と反応し易いことに着目した。このアルミニウム層は、通常珪酸四面体等の単位構造層に挟まれた構造をとり、その単位構造の端の部分でアルミニウムが剥き出しの状態になっている。また、強引な超音波分散等で処理したものにおいては、アルミニウム層が剥離することもある。この状態のアルミニウム層は、燐酸又は燐酸基と非常に反応し易い。

【0018】この活性なアルミニウム層を燐酸又は燐酸化合物との反応に利用するとき、膜強度を維持しつつ、且つ層状粘土鉱物が持つイオン交換能等の機能を損なうことなく、層状粘土鉱物相互を架橋連結することができると共に、薄膜を作製することが可能である。すなわち、層状粘土鉱物の単位構造が持っている端の部分のアルミニウムだけを燐酸又は燐酸基で結合し、層状粘土鉱物全体の構造を破壊することなく、層状粘土鉱物相互の架橋が可能となる。そのため、層相互がつながり、粘土鉱物の単位構造を配向・固定化したイオン交換能を持つ層状粘土鉱物薄膜が得られる。

【0019】層状構造にアルミニウムが含まれている層状粘土鉱物は、水溶液等の媒体中に溶解又は分散させることによって、層状粘土鉱物単位構造に分離される。この分離した層状粘土鉱物単位構造に燐酸又は燐酸化合物を接触させると、次式の反応に従って個々の単位構造が互いに結合される。ただし、次式における $R^2$ は、水素又は疎水基を示す。

【0020】

【化1】



【0021】単位構造が互いに結合された層状粘土鉱物は、溶媒を取り込んだ液膜を形成する。そこで、液膜から溶媒を徐々に除去することにより、単位構造の結合状態を壊すことなく、層状構造を持った粘土鉱物薄膜が作

るとき、その親水性の燐酸基が粘土鉱物の単位構造を全体的に覆うため、アルミニウムと燐酸基との反応が効率よく行われ、単位構造の結合が連続的に配向・固定化される。

## 【実施例】

**実施例1**：オルト磷酸 ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) 30mMの純水溶液 2.5ml に天然粘土鉱物から精製したモンモリロナイト 0.02g を分散させ、展開液を調製した。この展開液をフロロポアメンブレンフィルター上に滴下し、温度 25℃、相対湿度 60% の雰囲気中で3日間保持し、展開液の水分を蒸発させた。作製された薄膜から余分な磷酸を除去するため、薄膜を水に12時間浸漬する作業を2回繰り返した。この薄膜を乾燥して、粘土鉱物薄膜を得た。

【0023】得られた薄膜は、乾燥時の収縮もなく、その断面を走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察したところ、図1に示すように多層状に積層された薄膜構造を持っていることが判った。また、粘土鉱物薄膜の水に対する溶解度を調べるため、各温度の水に薄膜を12時間浸漬した後、引き上げて残存率を測定した。測定結果を表1に示す。

【0024】

【表1】

表1：各温度で水に浸漬したときの層状粘土鉱物薄膜の残存率

薄膜の種類	25℃	40℃	50℃	70℃
磷酸塩処理薄膜	100%	97.9%	97.2%	96.4%
未処理薄膜	0*	—	—	—

【0025】なお、表1における未処理薄膜は、モンモリロナイト単独を水に分散させた溶液から作製したものである。この未処理薄膜は、水に浸漬しただけで約5分後に膨潤し、薄膜として回収することができなかった。

【0026】更に、得られた層状粘土鉱物薄膜のイオン交換容量 (CEC) を測定したところ、110 meq./100g であった。この値は、粉体状のモンモリロナイトのイオン交換容量 120 meq./100g とほとんど変わらない値である。

【0027】表1及びイオン交換容量の測定結果から明らかのように、オルト磷酸での処理によって、モンモリロナイト本来のイオン交換容量を変えることなく、水に対する溶解度を極度に抑えたモンモリロナイト薄膜が得られることが判る。

【0028】次いで、TTMAPP [ $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ -テトラキス (4-N-トリメチルアミノフェニル) プロフィン, テトラ (p-トルエンスルホネート)] の銅錯体を薄膜中に導入し、電子スピン共鳴装置 (ESR) で配向度を測定することによって、モンモリロナイト薄膜の配向性を調査した。測定結果を示す図2から明らかのように、得られた層状粘土鉱物薄膜は、印加磁場の方向に対して傾けると、その角度に応じてスペクトルが大きく変化している。この点、導入された金属錯体が無秩

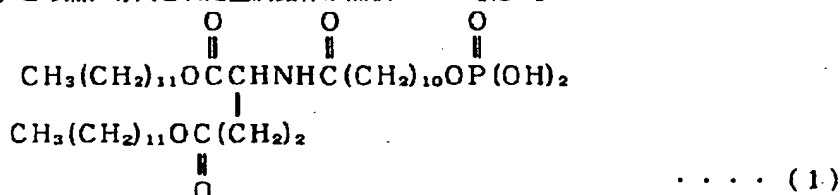
序に配列されている場合、出てくるスペクトルには変化がない。このことから、導入された金属錯体は、膜面に対して一定方向をもって配列されているものと推察される。すなわち、得られた層状粘土鉱物薄膜は、規則正しい配向性をもった薄膜であった。

【0029】作製された薄膜に対して、イオン交換によって薄膜中に機能性の分子を効率よく導入することができた。また、薄膜自体の配向性を活かして、薄膜中に導入分子を配向させた状態で大容量の薄膜を得ることができた。したがって、本実施例の磷酸塩処理されたモンモリロナイト薄膜は、優れた蛍光特性、光吸収特性、光ホールバーニング効果等を呈する光学材料等として使用することができる。また、得られた薄膜がモンモリロナイトの構造を保持した大容量の膜であることから、膜抵抗の小さな選択分離用薄膜として使用することもできる。更に、層状粘土鉱物に活性触媒を担持させた触媒材料としても使用される。

【0030】**実施例2**：式(1)の両親媒性化合物を純水 2.5ml に分散させた 40mM 分散液と純水 2.5ml に分散させた 5mM の分散液に、0.02g のモンモリロナイトを加え、更に分散させた。

【0031】

【化2】



【0032】水分散液をフロロポア上に展開し、実施例1と同様の条件下で乾燥させた後、抽出溶媒としてテト

除去して、モンモリロナイト薄膜を作製した。

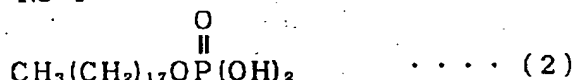
【0033】得られた薄膜は、白色を呈し、十分な自己

ることもなかった。この薄膜の断面をSEMで観察したところ、膜面に対して粘土鉱物の薄片状粒子が規則正しく積層し配向していることが判った。X線回折パターンは、モンモリロナイトの構造を示し、薄膜においてもモンモリロナイト構造が確保されていることが判った。更に、薄膜のイオン交換容量を測定したところ、40mM分散液から得られたものでは30meq./100g、5mM分散液から得られたものでは105meq./100gであった。また、薄膜は、有機溶媒及び水の何れに対しても溶解又は膨潤することなく、安定した薄膜構造を維持した。

【0034】実施例3：式(2)の燐酸化合物を純水2.5mlに分散させた40mM及び5mMの分散液に、それぞれ0.02gのモンモリロナイトを加えて分散させた。調製された展開液をガラス基板上に展開し、実施例1と同様の条件下で乾燥させた。

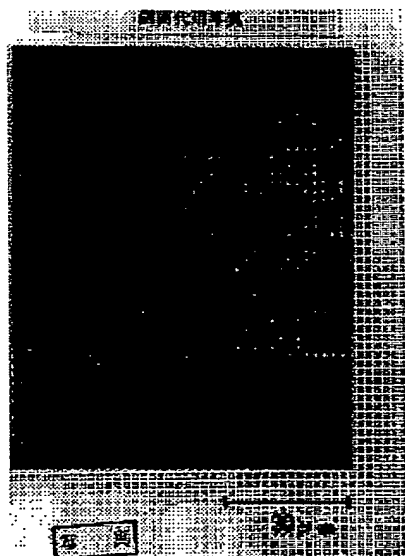
【0035】

【化3】



【0036】作製された薄膜から、実施例2と同様にテトラヒドロフランを使用して余分な燐酸化合物を除去した。何れの薄膜も白色を呈し、自己支持性もち、面積的な収縮がみられなかった。得られた薄膜のイオン交換容量はそれぞれ110meq./100g及び118meq./100gであり、比表面積はそれぞれ95m<sup>2</sup>/g及び80m<sup>2</sup>/gであった。

【図1】



【0037】実施例4：式(1)の両親媒性化合物を純水4mlに分散させた5mMの分散溶液に合成スメクタイト0.02gを加え、更に分散させて展開液を調製した。この展開液をフロロポア上に展開し、実施例1と同様の条件下で乾燥させた。作製された薄膜から、余分な両親媒性化合物を有機溶媒で抽出除去した。

【0038】得られた薄膜は、自己支持性をもった白色不透明のフィルム状であった。この薄膜の断面をSEMで観察したところ、膜面に対して平行に粘土鉱物の薄片状粒子が規則正しく配向していた。この薄膜のイオン交換容量は、90meq./100gであった。

【0039】

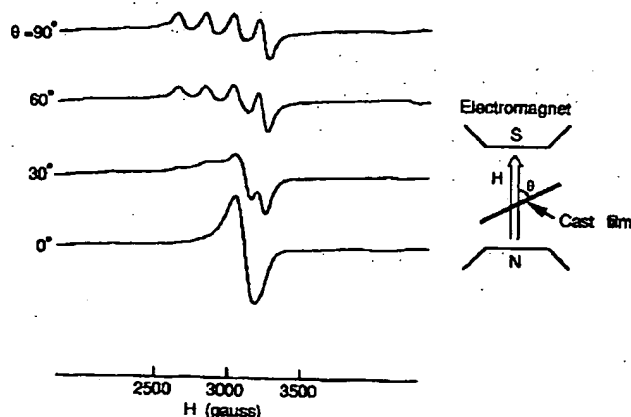
【発明の効果】以上に説明したように、本発明においては、層状粘土鉱物中に存在するアルミニウム層を利用して燐酸又は燐酸基で層状粘土鉱物の単位構造を相互に結合させている。作製された層状粘土鉱物薄膜は、イオン交換能力等の層状粘土鉱物本来の特性を損なうことなく、大きな比表面積をもつ。この層構造を利用して、体質顔料、増粘剤、電子材料、触媒材料、光学材料等の広範な分野にわたる用途に使用される薄膜が得られる。たとえば、電子材料、光学材料、触媒材料等として使用するとき、機能性効果の大きなデバイス等が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 燐酸で架橋したモンモリロナイト薄膜の断面構造を示すSEM写真

【図2】 層状粘土鉱物中の金属錯体のESRスペクトル

【図2】



粘土鉱物中の金属錯体のESRスペクトル

フロントページの続き

(72) 発明者 坂田 勘治  
山口県徳山市徳山5611-1

(72) 発明者 国武 豊喜  
福岡県粕屋郡志免町桜丘一丁目19-3